NOTICE

SUR LES

TITRES ET TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. Paul PASCAL

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE

IMPRIMERIE-LIBRAIRIE CAMILLE ROBBE, ÉDITEUR

O. MARQUANT, SUCCESSEUR

LILLE — 98, Rue Léon-Gambetta, 98 — LILLE

MDCCCCXXV

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

Pages

Curriculum vitae 3

Index bibliographique des travaux scientifiques 4

Publications aux Comptes Rendus 4

» au Bulletin de la Société Chimique. 8

» aux Annales de Chimie et de Physique. 12

» dans la Revue de Métallurgie. 12

» dans le Mémorial des Poudres. 13

Ouvrages en librairie 14

Aperçu général. 15

Travaux de chimie pure. 16

» de chimie industrielle.. 17

» professionnels 18

DEUXIÈME PARTIE

Chimie minérale 21

Sels complexes du fer et de l'uranium. 21

Monométaphosphates et polymétaphosphates. 25

Oxydation catalytique de l'ammoniac. 30

Chimie organique. 32

Etude des aldazines. 32

Catalyse dans la série de l'acétylène. 33

Préparation d'organométalliques 34

Magnétochimie. 35

Lois générales 35

Applications. 37

Généralisation à la chimie minérale. 38

Electronique et optique 43

Diamagnétisme et dispersion. 43

Ionisation dans les gaz fumées 44

Chimie physique 45

Syncristallisation et constitution chimique. 45

Densité des métaux à l'état liquide 48

Industrie de l'aluminium. 49

Industrie de l'acide nitrique et du peroxyde d'azote. 50

Mélanges sulfonitriques 52

Industrie des explosifs nitrés. 54

Industrie des graisses 55

Dérivés de l'acétylène. 56

PREMIÈRE PARTIE

CURRICULUM VITAE

Né le 4 juillet 1880.

Élève de l'École Normale Supérieure : 1902-1905.

Reçu le premier à l'agrégation des Sciences Physiques : 1905.

Professeur au lycée de Douai : 1905-1908.

Maître de Conférences de Chimie appliquée à la Faculté des Sciences de Lille : 1908.

Docteur ès sciences : Paris, 1909.

Lauréat de l'Institut (prix Houzeau) : 1917.

Professeur de Chimie appliquée à la Faculté des Sciences de Lille : 1919.

Présenté en seconde ligne comme correspondant de l'Académie des Sciences, sur l'initiative de la Section de Chimie : 1923.

Correspondant de l'Académie des Sciences : 1927

Mobilisé dans l'infanterie en août 1914.

Attaché à la Poudrerie d'Angoulême en 1915, ingénieur auxiliaire en 1917.

Chevalier de la Légion d'Honneur, au titre militaire : juillet 1917.

Membre de la Commission interalliée de l'azote et de la potasse : 1917.

Professeur à l'École Centrale 1926

Professeur à l'École normale supérieure de Sèvres 1927

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE DES TRAVAUX SCIENTIFIQUES

I. — Publications aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences

1908

I. — Sur quelques complexes du fer où le fer est masqué, p. 231, 3 février.

II. — Sur une nouvelle séric de sels ferriques ammoniacaux où le fer est masqué, p. 279, 10 février.

III. — Sur le pouvoir réducteur des ferropyrophosphates, p. 862, 21 avril.

IV. — Sur une relation entre les propriétés magnétiques et les propriétés chimiques des sels complexes dérivés du fer, p. 56, 6 juillet.

V. — Remarques sur la susceptibilité magnétique des solutions, p. 242, 27 juillet.

VI. — Sur les propriétés magnétiques de radicaux métalliques oxygénés, p. 742, 2 octobre.

VII. — Remarques sur les propriétés magnétiques des corps simples, p. 1290, 14 décembre.

1909

VIII. — Propriétés magnétiques de quelques gaz facilement liquéfiables, p. 413, 15 février.

IX. — Sur un nouveau sous-chlorure de chromyle, p. 1463, 1er juin.

X. — Propriétés magnétiques du carbone et des composés organiques, p. 342, 2 août.

XI. — Rôle magnétique de l'oxygène dans les composés organiques, p. 508, 13 septembre.

1910

XII. — Mesure des susceptibilités magnétiques des corps solides, p. 1054, 25 avril.

XIII. — Analyse magnétique de quelques groupements chromophoriques, p. 1167, 9 mai.

XIV. — Sur la précision des méthodes de mesure des susceptibilités magnétiques, p. 1514, 6 juin.

1911

XV. — Recherches magnétochimiques sur la structure atomique des halogènes, p. 862, 27 mars.

XVI. — Recherches sur les propriétés magnétiques du fluor, p. 1010, 10 avril.

XVII. — Sur un mode de contrôle optique des analyses magnétochimiques, p. 1852, 26 juin.

1912

XVIII. — Analyse thermique de l'hexachloréthane et de ses mélanges binaires, p. 883, 1er avril.

1913

XIX. — Remarque sur l'additivité du diamagnétisme en combinaison, p. 323, 27 janvier.

XX. — Remarques sur l'additivité des propriétés physiques dans la série organométallique, p. 1904, 23 juin.

XXI. — Sels complexes de l'uranium, p. 932, 17 novembre.

1914

XXII. — Propriétés magnétiques des métaux alcalins en combinaison, p. 37, 5 janvier.

XXIII. — Densité de quelques métaux à l'état liquide, p. 414, 9 février (en collaboration avec M. Jouniaux).

XXIV. — Les propriétés diamagnétiques des éléments suivent une loi périodique, p. 1895, mai.

XXV. — Rôle de la valence dans l'additivité du diamagnétisme, p. 429, 17 août.

1917

XXVI. — Sulfates neutres et acides de sodium, p. 28, 23 avril.

XXVII. — Sur la distillation des mélanges sulfonitriques, p. 589, 29 octobre.

1921

XXVIII. — Propriétés magnétiques des métaux alcalino-terreux en combinaison, p. 144, 18 juillet.

XXIX. — Recherches magnétochimiques sur les constitutions minérales. — I. Les acides du soufre, p. 712, 24 octobre.

1922

XXX. — Recherche magnétochimique des constitutions minérales. — II. Les acides du phosphore, p. 457, 13 février.

XXXI. — Recherches magnétochimiques des constitutions en chimie minérale. — III. Les acides de l'arsenic, p. 1698, 26 juin.

XXXII. — Analyse magnétique des silicates et des acides siliciques, p. 814, 6 novembre.

XXXIII. — Analyse magnétique des acides stanniques, p. 1063, 27 novembre.

1923

XXXIV. — Sur deux combinaisons définies du peroxyde d'azote et du camphre, p. 450, 12 février.

XXXV. — Préparation à basse température du métaphosphate de sodium, p. 1398, 14 mai.

XXXVI. — Recherches sur la constitution des métaphosphates alcalins insolubles, p. 1712, 11 juin.

XXXVII. — Sur la constitution et l'évolution des oxydes et hydroxydes métalliques, p. 765, 22 octobre.

XXXVIII. — Sur la formation lente d'une combinaison définie dans les cristaux mixtes, p. 587, 1er octobre.

XXXIX. — Sur les hexamétaphosphates, p. 1298, 10 décembre.

1924

XL. — Sur les métaphosphates alcalins insolubles, p. 211, 7 janvier.

XLI. — Constitution et évolution des précipités d'alumine, p. 481, 28 janvier.

XLII. — Sur la pluralité des métaphosphates alcalins insolubles, p. 1541, 5 mai.

XLIII. — Sur la filiation des métaphosphates, p. 1906, 2 juin.

XLIV. — Sur la définition et la préparation des hexamétaphosphates, p. 966, 16 novembre.

1925

XLV. — Sur la magnétochimie des polymères, p. 664, 2 mars.

XLVI. — Recherches magnétochimiques sur la formation des chaînes fermées et des groupements nucléaires dans les composés organiques, p. 1596, 25 mai.

XLVII. — Sur de nouveaux complexes du fer dérivés des triazines, p. 1850, 15 juin.

1926

Propriétés magnétiques du radical carbonyle. 18 janvier

II. — Publications au Bulletin de la Société Chimique de France

1909

XLIX. — Emploi du champ magnétique comme réactif de la constitution chimique, 1re note. Généralités, p. 865.

L. — 2e note. Dérivés oxygénés, p. 1110.

1910

LI. — 3e note. Dérivés nucléaires, p. 17.

LII. — 4e note. Dérivés halogénés et cyanés, p. 45.

1911

LIII. — 5e note. Influence des particularités de structure, p. 61.

LIV. — 6e note. Dérivés polynucléaires, p. 79.

LV. — 7e note. Dérivés oxygénés à chaîne ramifiée, p. 100.

LVI. — 8e note. Dérivés oxygénés symétriques, p. 177.

LVII. — 9e note. Dérivés azotés, p. 251.

LVIII. — 10e note. Rôle magnétique de la tautomérie, p. 809.

LIX. — 11e note. Étude magnétique des matières colorantes, p. 868.

LX. — Décomposition des azines par la chaleur, p. 1029.

LXI. — Id., p. 1059 (en collaboration avec M. Léon Normand).

1912

LXII. — Emploi du champ magnétique comme réactif de la constitution chimique. 12e note. Composés halogénés, p. 13.

LXIII. — 13e note. Dérivés polyhalogénés, p. 153.

LXIV. — 14e note. Dérivés polyhalogénés, p. 201.

LXV. — 15e note. Dérivés acétyléniques, p. 636.

LXVI. — Décomposition des azides par la chaleur, p. 21 (en collaboration avec M. Léon NORMAND).

LXVII. — Isomorphisme dans la série organométallique. — I. Dérivés des éléments quadrivalents, p. 324.

LXVIII. — II. Dérivés des éléments trivalents, p. 595.

LXIX. — III. Dérivés des éléments bivalents, p. 865.

1913

LXX. — Influence de la constitution chimique sur les propriétés thermiques des mélanges binaires. — I. Mélanges contenant des constituants symétriques, p. 151 (en collaboration avec M. Léon NORMAND).

LXXI. — Id. — II. Mélanges contenant des constituants dissymétriques, p. 207.

LXXII. — Id. — III. Mélanges à constituants dissymétriques, p. 878.

LXXIII. — Relations d'isomorphisme dans la série organométallique. — IV. Compléments, p. 744.

LXXIII bis. — Complexes dérivés du pyrophosphate d'uranyle, p. 1089.

1914

LXXIV. — Étude de quelques cyanates complexes de cobalt et d'uranium, p. 11.

LXXV. — Recherches physico-chimiques sur l'électrométallurgie de l'aluminium, p. 312 et 439.

LXXVI. — Étude sur les graisses. — I. Indices de réfraction des mélanges d'oléine, de palmitine et de stéarine, p. 360.

LXXVII. — Étude sur les graisses. — II. Indices de réfraction des mélanges d'acide oléique, palmitique et stéarique, p. 397.

LXXVIII. — Relations entre la constitution chimique et les propriétés thermiques des mélanges binaires, p. 451.

1919

LXXVIXI. — Sulfates neutres et acides de sodium, p. 35 (en collaboration avec M. Ero).

LXXX. — Densités des mélanges sulfonitriques, p. 142 (en collaboration avec M. Garnier).

LXXXI. — Relations entre le peroxyde d'azote et l'acide nitrique, p. 309 (en collaboration avec M. Garnier).

LXXXII. — Étude de l'oxydation catalytique de l'ammoniac, p. 489 (en collaboration avec M. Decarrière).

1920

LXXXIII. — Chaleurs spécifiques des acides sulfuriques, des acides nitriques et de leurs mélanges, p. 8 (en collaboration avec M. Garnier).

LXXXIV. — Analyse thermique des produits de nitration de la naphtaline, p. 388.

LXXXV. — Étude de la distillation des mélanges ternaires dont un constituant n'est pas volatil, p. 814.

LXXXV bis. — Étude physicochimique des mélanges d'eau, d'aldéhyde et de paraldéhyde (en collaboration avec MM. Garnier et Dupuis).

1921

LXXXVI. — Étude des mélanges binaires et ternaires rencontrés dans la fabrication synthétique de l'acide acétique, p. 9 (en collaboration avec MM. Éro, Garnier et Dupuis).

LXXXVII. — Influence de la constitution chimique sur les propriétés thermiques des mélanges binaires. IV. Les constituants des huiles d'anthracène, p. 644.

LXXXVIII. — Sur l'attaque des métaux par les mélanges sulfonitriques, p. 701 (en collaboration avec M. Labourrasse).

1922

LXXXIX. — Aperçu des procédés employés pour la fabrication du peroxyde d'azote, p. 646.

XC. — Étude des dérivés aminés et iminés du vanadium, p. 757.

1923

XCI. — Relations d'isomorphisme dans la série organométallique. V. Dérivés saturés des métaux et métalloïdes pentavalents, p. 170.

XCII. — État moléculaire aux basses températures du peroxyde d'azote dissous, p. 539.

XCIII. — Recherches sur les métaphosphates, 1re note, p. 1611.

1924

XCIV. — Recherches sur les métaphosphates, 2e note, p. 1119.

XCV. — Recherches sur les métaphosphates, 3e note, p. 1131.

1925

XCVI. — Étude densimétrique du bromoforme. Application à la réception des aluminiums du commerce, p. 502.

XCVII. — Influence de la constitution chimique sur les propriétés thermiques des mélanges binaires. Dérivés benzéniques et triaziniques, p. 830.

~~En rédaction~~ : 1926

Complexes dérivés des triazinetricarboxylates.

Complexes dérivés des métaphosphates.

Sur une prétendue formation de carbone à partir des dérivés pipéronyliques. p 1034 (1929)

Structure de l'acide pyruvique p 395

III. — Publications aux Annales de Chimie et de Physique

1909

XCVIII. — Contribution à l'étude des combinaisons complexes, p. 359 et 520 (thèse).

1910

XCIX. — Recherches magnétochimiques, 1er mémoire, p. 5, t. XIX.

1912

C. — Recherches magnétochimiques, 2e mémoire, p. 289, t. XXV.

1913

CI. — Recherches magnétochimiques, 3e mémoire, p. 218, t. XXVIII.

1921

CII. — Étude sur la distillation des acides nitriques et des mélanges sulfonitriques, p. 253. t. XV.

IV. — Publications dans la Revue de Métallurgie

Mai 1914

CIII. — Densité de quelques métaux à l'état liquide (en collaboration avec M. Jouniaux).

Octobre 1914

CIV. — Études physicochimiques sur l'électrométallurgie de l'aluminium (en collaboration avec M. Jouniaux).

V. — Publications dans le Memorial des Poudres

TOME XX, 1923

CV. — Sulfates neutres et acides de sodium, p. 1.

CVI. — Densités des mélanges sulfonitriques, p. 17.

CVII. — Attaque des métaux par les acides, p. 21.

CVIII. — Chaleur spécifique des acides, p. 29.

CIX. — Distillation des acides nitriques et sulfonotriques, p. 39.

CX. — La condensation électrique des fumées sulfuriques, p. 201.

~~En cours d'impression~~: tome XXIX 1927

CXI. — Recherches sur l'inflammabilité des cotons-poudre.

CXII. — Recherches sur la fabrication synthétique de l'alcool et de l'acide acétique.

CXIII. — Étude du procédé Ostwald d'oxydation catalytique de l'ammoniac.
Rôle des impuretés dans la combustion catalytique de l'ammoniac

VI. — Publications diverses

CXIV. — L'acide nitrique synthétique (conférence devant la Société Chimique). La question de l'azote (conférence devant la Société Chimique de Belgique).

CXVI. — L'application de la catalyse dans les industries chimiques. Trois articles dans la Technique Moderne (mai-septembre 1925).

CXVII. — Diamagnétisme et constitution chimique (*Revue Générale des Sciences*, 1922).

CXVIII. — Thèse de doctorat. Contribution à l'étude des combinaisons complexes (Gauthier-Villars, 1909).

The importance of explosives manufacture US army ordnance (192
Le rôle de la catalyse dans l'industrie chimique (Technique mo[illegible]

VII. — Ouvrages en librairie

1913

L'additivité des propriétés diamagnétiques (Hermann, éditeur).

1921

Synthèses et catalyses industrielles (Janny, à Lille).
Métallurgie (Janny, à Lille).

1924

Synthèses et catalyses industrielles (Hermann, éditeur).

1925

Explosifs, poudres, gaz de combat (Hermann, éditeur).

1928

en préparation
Traité de Chimie physique

APERÇU GÉNÉRAL

Si j'ai toujours conservé un souvenir reconnaissant de l'enseignement reçu à l'École Normale Supérieure, à la Sorbonne ou au Collège de France, je dois dire cependant que les circonstances m'ont obligé à développer seul les idées que j'y avais recueillies, d'abord dans le laboratoire du vieux lycée de Douai, puis à la Faculté des Sciences de Lille, où m'avait accueilli M. le Doyen Damien, avant ma nomination comme maître de conférences.

La collaboration éphémère d'un élève regretté, M. Normand, celle de M. Jouniaux, devenu depuis mon collègue, ont été les seuls secours qu'ait rencontrés un maître de conférences forcé de céder son préparateur au laboratoire d'enseignement fréquenté par les candidats au grade d'ingénieur-chimiste.

Pendant la guerre, j'ai pu cependant mettre en œuvre d'autres moyens d'action, et on trouvera plus loin la liste des travaux, généralement à tendance technique, qui ont été menés à bien en collaboration. Mais depuis mon retour à Lille, j'ai encore dû tout sacrifier aux nécessités pédagogiques, et le seuil de mon laboratoire n'a pas encore été foulé par un préparateur attitré et régulier. Ceux qui seraient tentés de regarder mon œuvre comme incomplète ou comme insuffisante voudront bien tenir compte de ces circonstances atténuantes.

J'ai débuté dans la vie scientifique sous l'impression profonde que peuvent laisser dans une jeune imagination la théorie électronique de la matière et la théorie des complexes de Werner. Mais l'habitude d'une discipline sévère tempérait quelque peu mes enthousiasmes et trouvait sa satisfaction dans le classement thermodynamique des phénomènes. Enfin de lointaines influences ataviques, renouvelées par mes relations, m'inspirèrent bientôt un attrait véritable pour les réalisations pratiques.

De là le triple courant d'idées qui a toujours inspiré mes travaux : recherche des constitutions moléculaires, étude de l'équilibre des systèmes, recherche de procédés de fabrications synthétiques et catalytiques.

Nous allons les retrouver parfois associées dans mes travaux de chimie pure et appliquée.

Travaux de chimie pure

Une étude des pyrophosphates complexes du fer a servi d'introduction à mon travail de thèse ; j'y mettais en évidence l'existence de ferropyrophosphates et de ferripyrophosphates analogues aux cyanures correspondants, et je préparais pour la première fois des ferriammines rentrant dans la systématique de Werner.

Ces résultats devaient être étendus plus tard à la série de l'uranium dont les cyanates et les pyrophosphates présentent des cas d'isomérie intéressants. Enfin, revenant aux métallocyanures, qu'on fait dériver souvent d'un acide tricyanhydrique à structure triazinique, j'ai montré que ce dernier noyau était en effet générateur de complexes, car l'acide triazinetricarboxylique donne des dérivés ferreux et ferriques analogues aux cyanures correspondants.

J'avais obtenu des résultats irréguliers avec les ferro et ferrimétaphosphates, auxquels j'essayais d'étendre les propriétés des ferro et ferripyrophosphates, à la suite d'une visite d'études dans les laboratoires d'aciéries. J'en ai trouvé la raison en reprenant à pied d'œuvre l'étude des métaphosphates. Ce travail, qui a été l'un des plus durs que j'aie entrepris, m'a fourni l'occasion de préparer les monométaphosphates encore inconnus, puis de préciser le nombre et le domaine d'existence des polymétaphosphates. J'espère avoir mis un ordre presque définitif dans cette question restée si longtemps confuse.

Incidemment, j'avais obtenu un sous-chlorure de chromyle, des organométalliques nouveaux du plomb, de l'étain et du silicium à noyaux cyclohexaniques ou à liaisons acétyléniques. Avec M. Normand, j'avais préparé quelques aldazines nouvelles et étudié leur pyrogénation en vue de la préparation de dérivés substitués du stilbène. J'ai actuellement en cours une étude des dérivés aminés et iminés du vanadium.

Un de mes soucis constants a été de trouver des relations chiffrables

entre les propriétés physiques et les constitutions chimiques : ce sont souvent des éléments d'une classification mieux ordonnée qui, en retour, fournissent des procédés de détermination des constitutions. J'ai été conduit de cette façon à la mesure du pouvoir réfringent dans la série organo-métallique, puis à un travail de longue haleine, encore en cours, sur les propriétés thermiques des mélanges binaires. Il a été démontré que la faculté de syncristalliser s'atténuait au fur et à mesure que s'atténuaient les analogies chimiques ou la symétrie de la molécule et qu'on pouvait parfois en tirer des conclusions utiles touchant la structure de certains composés organiques.

Mais le chapitre le plus étendu de mes recherches théoriques, et qui occupera sans doute toute ma vie, consiste dans la recherche magnétochimique des constitutions organiques et minérales.

Au cours de mon travail de thèse, j'avais été amené à démontrer que le paramagnétisme s'atténuait en même temps que les caractères analytiques dans les sels métalliques. Plus tard, cherchant des relations d'additivité dans les diamagnétiques, sous l'influence de la théorie électronique de Langevin, je pus montrer que le diamagnétisme naturel se conserve en combinaison, mais qu'il faut introduire dans le calcul certains termes de correction, caractéristiques des accidents de la constitution moléculaire.

Nous avions donc un nouveau moyen de déceler les particularités de structure : noyaux de divers types, liaisons multiples, influences stériques, énolisations, etc.

Plus tard, passant à la chimie minérale, je pus mettre en évidence des relations du même ordre, établir une relation entre le diamagnétisme naturel et le numéro atomique dans chaque série de Mendéléef ; montrer l'influence de la valence; enfin débrouiller la structure des radicaux acides à la lueur des résultats acquis en chimie organique. Je me suis servi récemment de l'analyse magnétique pour classer les polymétaphosphates ; M. Grignard vient de l'utiliser pour déterminer la structure des dérivés pyrosulfuriques.

Travaux de chimie industrielle

Les besoins de mon enseignement m'ont d'abord conduit à la détermination de la densité des métaux liquides jusqu'à la température de 1500°,

que réclamaient certains problèmes de fonderie; plus tard, ce fut l'étude des conditions physico-chimiques de la fabrication de l'aluminium, travail très étendu, qui porta sur la densité du métal liquide, la densité, les points de fusion et les conductibilités électriques des bains employés à sa préparation électrolytique.

Dans un autre ordre d'idées, je fus conduit à la détermination des indices de réfraction des mélanges ternaires d'acides gras ou de glycérides. Ces résultats, combinés avec l'indice d'iode et le point de fusion, permettent de connaître la composition des produits naturels.

Survint la guerre. Utilisé d'abord comme chef de laboratoire, je dus installer et organiser à la Poudrerie d'Angoulême un service de contrôle, puis un laboratoire et une usine d'essais qui groupèrent 135 chimistes et aides-chimistes.

Ce fut une véritable épopée scientifique ; les moyens matériels venaient largement au secours d'un intense enthousiasme collectif. A ce moment s'ébauchèrent de nombreuses publications en collaboration sur la combustion catalytique de l'ammoniac en vue de la fabrication de l'acide nitrique synthétique ; les relations entre l'acide nitrique et le peroxyde d'azote ; l'étude physico-chimique complète des mélanges sulfonitriques : distillation, densité, chaleur spécifique, chaleur de mélange.

Dans le domaine de la chimie organique, vint ensuite l'analyse thermique des dérivés explosifs nitrés des corps ou des mélanges rencontrés dans les fabrications synthétiques de l'aldéhyde, de la paraldéhyde, de l'alcool, de l'acide acétique, de l'acétone.

Je dus même devenir ingénieur et entrepreneur et monter des usines d'alcool synthétique, de peroxyde d'azote, où étaient mis en œuvre des procédés personnels. Le dernier atelier était équipé à l'armistice pour charger par jour 2.000 bombes d'avion en panclastite.

Enfin je collaborai à l'amélioration de la fabrication de l'acide nitrique synthétique et de l'ypérite.

Travaux professionnels

Une partie de mon activité, principalement après l'armistice, dut être consacrée à la remise en état des laboratoires de l'Institut de Chimie de

Lille, atteint par la guerre au cours de l'occupation, à la refonte des programmes préparant au grade d'ingénieur-chimiste, dont nous voulions relever notablement le niveau.

Ce fut le point de départ de la publication de plusieurs ouvrages didactiques, déjà réédités, qui portent sur la métallurgie, la synthèse et la catalyse industrielles, les explosifs et les gaz de combat.

Tel est l'état actuel de mon œuvre scientifique, dont le chapitre suivant donnera le résumé plus détaillé pour ceux qu'intéressent plus particulièrement les problèmes chimiques et physico-chimiques.

Il serait téméraire de chercher à prévoir l'avenir ; les sujets de recherches surgissent parfois imprévus et tyranniques pour écarter de ses projets antérieurs le travailleur mal secondé. Tout ce que je puis dire c'est que, sans m'entêter dans un programme préconçu, prêt à suivre l'influence heureuse des impulsions extérieures, je continuerai à sacrifier à mon goût pour la recherche, dans les limites où me le permettront mes devoirs intimes et mes obligations professionnelles.

DEUXIÈME PARTIE

CHIMIE MINÉRALE

1. — SELS COMPLEXES

Complexes pyrophosphoriques dérivés du fer

Mon premier travail de recherches, ébauché à l'Ecole Normale, terminé au Lycée de Douai, a été inspiré par M. Péchard, qui attira mon attention sur la solubilité des pyrophosphates de la famille du fer dans les pyrophosphates alcalins. Dans ces solutions, où le fer est masqué à ses réactifs habituels, je pus mettre en évidence l'existence de ferro et ferripyrophosphates analogues aux métallocyanures, et correspondant aux acides :

$$Fe^2(P^2O^7)^3H^8 \text{ et } Fe^2(P^2O^7)^3H^6$$

Moins stables que les dérivés ferriques, les ferropyrophosphates sont caractérisés par un pouvoir réducteur très marqué, qui s'exerce en milieu alcalin : le sel de sodium, en effet, donne lieu à la réaction :

$$Fe^2(P^2O^7)^3Na^8 + H^2O + O = Fe^2(P^2O^7)^3Na^6 + 2\ NaOH$$

Ils peuvent servir ainsi à préparer facilement des solutions colloïdales d'or et d'argent ; font passer les sels mercuriques et cuivriques à l'état cuivreux et mercureux, pour précipiter finalement le métal ; ils colorent en bleu les tungstates et les molybdates. Enfin, de nombreux corps organiques : quinone, indigo, dérivés nitrés, subissent instantanément les réductions que donnerait l'hydrate ferreux.

Les ferripyrophosphates sont beaucoup plus stables et beaucoup plus maniables ; le fer y est complètement masqué.

Le sel de sodium, gris rosé,

$$(P^2O^7)^3Fe^2 + 3\ P^2O^7Na^4 + 18\ H^2O \text{ ou } Fe^2(P^2O^7)^3Na^6,\ 9\ H^2O,$$

se décompose lentement en solution, avec dépôt du sel vert, plus riche en fer :

$$(P^2O^7)^3Fe^4 + 2\ P^2O^7Na^4 + 27\ H^2O.$$

La solution restante précipite alors toute une gamme de sels doubles parmi lesquels j'ai isolé, suivant la concentration et l'excès de sel alcalin

$$(P^2O^7)^3Fe^4 + 4\ P^2O^7Na^4 + 32\ H^2O$$

$$\text{et } (P^2O^7)^3Fe^4 + 5\ P^2O^7Na^4 + 20\ H^2O$$

Par double décomposition, on prépare facilement les autres ferripyrophosphates, parmi lesquels :

$Fe^2(P^2O^7)^3Ag^8 + 4\ H^2O$ jaune verdâtre.

$Fe^2(P^2O^7)^3Cu^3 + 12\ H^2O$ vert d'eau pâle.

Enfin, j'ai pu isoler l'acide cristallisé, $Fe^2(P^2O^7)^3H^6$, 7,5 H^2O, achevant ainsi de caractériser nettement cette nouvelle famille de complexes, dans lesquels le fer possède un indice de coordination égal à six.

Ferriammines

Les solutions de ferripyrophosphates, traitées par l'ammoniaque, se colorent en rouge intense sans précipiter. Bien plus, le pyrophosphate ferrique se dissout dans l'ammoniaque en rouge, avec un dégagement de chaleur considérable.

Ces liquides m'ont fourni toute une série de ferriammines, rentrant elles aussi dans la systématique de Werner, et dont on ne connaissait encore aucun représentant ; en particulier :

$[Fe^4(NH^3)^8(H^2O)^4(P^2O^7)^3]$, 28 H^2O, sel jaune clair, soluble en jaune, où le fer, l'ammoniaque l'ion pyrophosphorique sont masqués, au même titre que l'eau, dont 1/8 est difficile à éliminer par la chaleur.

De même, j'ai préparé les complexes partiellement dissociés :

$[Fe^4(NH^3)^{12}\ (P^2O^7)^3]$, 24 H^2O et $[Fe^4(NH^3)^{16}\ (P^2O^7)^2]\ (P^2O^7)$, n$H^2O$.

Complexes pyrophosphoriques dérivés de l'uranium

Aux complexes du fer correspondent des dérivés uranyliques dans lesquels le radical UO^2 possède un indice de coordination égal à 6 ou à 4.

Les premiers, que je considérerai comme complexes normaux, sont les plus stables ; ils correspondent à l'acide $(UO^2)^2(P^2O^7)^3H^6$ et forment des sels extraordinairement solubles dans l'eau ; j'ai préparé le sel de sodium : $(UO^2)^2(P^2O^7)^3Na^6$, 6 H^2O, puis le sel uranylosodique : $[(UO^2)^2(P^2O^7)^3](UO^2)Na^4$, qui, en solution concentrée et chaude, s'isomérise en pyrophosphate double insoluble : $P^2O^7UO^2Na^2$, H^2O.

Enfin, cette série m'a offert un exemple curieux de sel faiblement ionisé et contenant du sodium masqué $[(UO^2)^2(P^2O^7Na)^4]Na^6$, dont les sels de métaux lourds précipitent — à une légère hydrolyse près — le tiers du sodium seulement.

Nous retrouvons donc entre ces types extrêmes, où l'indice de coordination prend les valeurs différentes 6 et 4, les mêmes relations qu'entre les platosulfites normaux : $[Pt(SO^3)^2]Na^2$, H^2O et les platosulfites du deuxième type : $[Pt(SO^3Na)^4]Na^2$, 7 H^2O. Les sels où l'indice est le plus élevé sont d'ailleurs ceux qui sont le plus stables.

Cyanates doubles et complexes

Le sulfocyanate d'uranyle $(CNS)^2UO^2$, 8 H^2O, sel rouge nouveau extraordinairement soluble, ne m'a fourni que des sels doubles ordinaires, mais j'ai pu préparer le cyanate $(CNO)^2UO^2$, dont la stabilité n'est assurée qu'en présence d'un grand excès de sel d'uranyle. C'est un précipité jaune d'or, soluble dans les cyanates alcalins.

Ces solutions ne présentent plus les caractères analytiques de l'uranyle ; on peut en précipiter l'uranylcyanate complexe jaune verdâtre $UO^2(CNO)^4K^2$, où le radical uranyle possède un indice de coordination à 4, comme dans les uranylcyanures et les uranylsélénites. Peu stable d'ailleurs en l'absence d'un excès de sel alcalin, ce complexe subit lentement l'hydrolyse et précipite en solution des cristaux jaune orangé $2(CNO)^2UO^2$, CNOK ou des cristaux jaune d'or : $(CNO)^2UO^2$, CNOK.

L'étude cryoscopique et électrométrique des solutions n'a pas permis de déceler la formation de complexes où l'indice de coordination atteindrait la valeur 6. C'est d'ailleurs ce que j'ai retrouvé avec les sels analogues de cobalt.

Complexes dérivés des triazines

On a souvent regardé les métallocyanures comme dérivés d'un acide tricyanhydrique : $C^3N^3H^3$ et attribué à ce dernier une structure hexagonale qui en ferait l'azocarbure fondamental de la série des triazines.

Je me suis demandé si l'on ne pourrait pas justifier cette hypothèse en montrant que le noyau triazinique était générateur de complexes. Une vérification de cette présomption est donnée par l'étude des sels de l'acide triazinetricarboxylique, qui fournit des complexes tout à fait voisins de métallocyanures par leur constitution, la vivacité de leurs teintes et leurs réactions photochimiques.

Aux sels ferriques correspondent ainsi les ferritriazinetricarboxylates $Fe[C^3N^3(CO^2)^3]^2M^3$ ou ferricyanocarboxylates, dont le sel de potassium, $Fe(CNCO^2)^6K^3$, 24 H^2O, de couleur orangée, rappelle tout à fait le ferricyanure. Aux sels ferreux, correspondent de même des ferrocyanocarboxylates, de couleur rouge vineux extraordinairement intense, du type : $Fe(CNCO^2)^6M^4$.

Comme dans le cas des pyrophosphates, les dérivés ferreux sont moins stables que les dérivés ferriques ; l'anion complexe est toujours un peu dissocié en solution, et les ions métalliques libérés donnent lieu à une lente autoprécipitation d'un sel double, le ferrocyanocarboxylate ferroso-sodique : $[Fe(CNCO^2)^6]^3FeK^6$, 24 H^2O, en petits cristaux violet gris, à poudre indigo foncé.

Enfin les sels ferriques sont sensibles à l'action de la lumière, qui les fait virer à la teinte terre de Sienne. Cette réaction est lentement réversible à l'obscurité et permet d'obtenir des positifs très purs. C'est l'analogue de la décomposition photochimique des ferrocyanures.

Retour aux complexes métaphosphoriques

L'étude des métaphosphates, à laquelle je ferai bientôt allusion, m'a permis de revenir tout récemment sur un insuccès rencontré au cours de mon étude des complexes phosphoriques.

Je puis dire déjà que les hexamétaphosphates et les métaphosphates alcalins insolubles donnent avec les sels de fer des ferro et ferrimétaphosphates tout à fait analogues aux cyanures complexes : $Fe(PO^3)^6M^4$ et $Fe(PO^3)^6M^3$, mais beaucoup plus hydrolysés en solution que les pyrophosphates.

En résumé, nous avons donc apporté une contribution importante à l'histoire des complexes du fer, principalement dans les types : FeX^6M^6 et FeX^6M^4.

II. — MÉTAPHOSPHATES

Il y a peu de questions de chimie minérale dont la confusion dépasse celle de l'histoire des métaphosphates, et il faut faire un effort véritable pour suivre les divers auteurs dans leurs contradictions sur ce sujet.

Plus de trente mémoires, d'âges très différents, et d'autant plus difficilement comparables, ont accumulé depuis Graham les données sur ce point, mais leur lecture donne souvent l'impression nette d'une mauvaise définition des espèces chimiques décrites, et de l'incidence de formes colloïdales qui compliquent encore le sujet.

L'existence de sels doubles, dont on ne s'est pas demandé si elle provenait de l'association de molécules plus simples ou de la saturation d'un acide complexe par plusieurs bases, a fait admettre l'existence de plus de douze acides polymétaphosphoriques $(PO^3H)^n$, dont lcs modes de préparation et les relations mutuelles présentent les caractères les plus inattendus. A des sels alcalins insolubles, ne donnant pas de sel double, a été attribuée de façon plutôt arbitraire la structure monométaphosphorique PO^3M.

J'cspère avoir apporté un peu de clarté dans cette confusion par la combinaison des méthodes chimiques et physicochimiques d'investigation.

Monométaphosphates

Cherchant à préciser la nature des métaphosphates en dehors de toute ionisation, j'ai préparé d'abord le métaphosphate d'éthyle par action de l'anhydride phosphorique sur l'éther éthylique.

La cryoscopie dans le naphtalène assigne à ce corps la formule : $(PO^3C^2H^5)^6$; c'est donc un hexamétaphosphate.

Je pensais en faire dériver les hexamétaphosphates alcalins, mais l'action de l'éthylate de sodium a donné le monométaphosphate non encore décrit, comme l'indique la cryoscopie ; il a donc la formule simple : PO^3Na.

C'est un sel déliquescent, extrêmement soluble dans l'eau, doué des mêmes réactions que les hexamétaphosphates. Il est caractérisé par la propriété remarquable de ne subir aucune polymérisation par l'action de la chaleur. Trempé à des températures échelonnées entre 500 et 950°, il garde son poids moléculaire initial.

Nous serons donc fondés à diviser cette classe de sels en deux groupes indépendants : les monométaphosphates et les polymétaphosphates.

Polymétaphosphates

Le chauffage progressif d'un phosphate monométallique a servi depuis longtemps de point de départ pour la préparation des métaphosphates, mais les propriétés du sel obtenu varient avec la température atteinte et le métal du phosphate initial.

J'ai pu, non sans peine, établir la filiation de ces différentes formes, fixer leur domaine thermique d'existence, déterminer le degré de polymérisation des acides correspondants ; bref, dénombrer les polymétaphosphates possibles et simplifier par l'élimination des autres ce chapitre si confus de la chimie minérale.

Il semble bien que tous les métaphosphates se comportent de la même façon sous l'action de la chaleur ; cependant tous les degrés de polymérisation ne sont pas mis en évidence avec la même facilité dans les différentes séries métalliques ; nous signalerons ces difficultés de détail au fur et à mesure de notre exposé.

La déshydratation d'un phosphate monométallique donne bientôt (point A) un sel insoluble, appelé depuis longtemps sel de Maddrell, tout à fait inattendu dans la série sodique, mais qui manque dans la série potassique, où son domaine d'existence paraît refoulé vers les basses températures.

En chauffant le sel de Maddrell lentement, nous l'avons transformé à température fixe (point B) en trimétaphosphate soluble $(PO^3M)^3$. C'est le trimétaphosphate qui apparaît le premier lors de la décomposition du phosphate monopotassique.

A température plus élevée, le trimétaphosphate se transforme réversiblement (point C) en tétramétaphosphate encore soluble $(PO^3M)^4$, qui ne peut être ramené à la température ordinaire qu'à la faveur d'une trempe rapide au mercure.

Les tétramétaphosphates peuvent subir à leur tour une évolution bifurquée.

Chauffés lentement, ils fondent (point D) et leur refroidissement rapide fournit une masse vitreuse déliquescente que j'ai caractérisée comme un hexamétaphosphate complexe tel que $[(PO^3)^6Na^4]Na^2$. Cette évolution est lentement réversible. Le sel complexe faiblement ionisé constitue la majeure partie du métaphosphate courant des laboratoires ; il est toujours accompagné dans les produits commerciaux d'un peu de tétra et de trimétaphosphate provenant d'une rétrogradation du sel coulé.

Chauffés rapidement à température élevée, les tétramétaphosphates évoluent irréversiblement un peu avant leur fusion (point C) vers une nouvelle forme insoluble, trouvée jadis accidentellement par Kurrol, mais confondue par lui avec le sel de Maddrell.

On observe la forme insoluble presque seule avec les sels de potassium, dont l'hexamétaphosphate se forme lentement, mais elle disparaît rapidement pour les sels de sodium, à cause de sa solubilité facile, suivie de rétrogradation, dans l'hexamétaphosphate provenant de la fusion du reste du sel.

On peut cependant préparer le sel de Kurrol sodique en partant de l'hexamétaphosphate surfondu. Ramené alors dans la zone d'existence du tétramétaphosphate, il passe très lentement à la forme insoluble des hautes

températures. Mais la préparation est capricieuse, et je l'ai rendue absolument sûre en décomposant par la chaleur un monoalcoylphosphate monosodique :

$$n\ PO(OR)(OH)(ONa) = (PO^3Na)^n + n\ ROH.$$

Sels de Kurrol

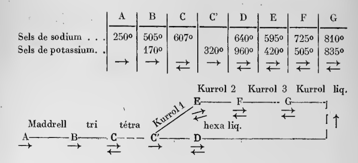
Bien que cristallisés, les sels de Kurrol se comportent en bien des circonstances comme des colloïdes ; il faut voir là un effet de leur haute condensation moléculaire. Ils gonflent comme un gel réversible dans les solutions de pyrophosphate et d'hexamétaphosphate, ou même de trimétaphosphate, pour donner des solutions extraordinairement visqueuses, d'où les acides faibles et les sels précipitent un gel visqueux, excessivement soluble dans l'eau pure, sous forme d'un sirop épais qui ne coule plus dès que la concentration atteint 1 % ; cette viscosité n'est d'ailleurs pas très durable.

Par des chauffes suivies de trempe rapide, j'ai pu montrer que les sels de Kurrol présentaient deux points de transition réversible (points E et F) séparant trois variétés caractérisées par des viscosités différentes en solution.

Enfin, à température très élevée, les sels de Kurrol fondent pour recristalliser par refroidissement sous leur forme ancienne ; mais le liquide de fusion, par chauffe prolongée, donne un nouvel insoluble, qui, ramené à la température ordinaire par une trempe brutale, n'est plus visqueux.

Nous arrivons, en réunissant tous nos documents, à cette conclusion très curieuse qu'un même métaphosphate initial peut fondre suivant son mode de chauffe à deux températures très différentes. La plus basse (point D) fournit l'hexamétaphosphate complexe, la plus haute fournit le sel de Kurrol. Comme nous l'avons vu, le premier liquide peut passer au second, à condition d'atteindre par surfusion la zone d'existence des tétramétaphosphates, seuls capables de donner les sels de Kurrol.

Voici, pour préciser, la position des points de transition signalés, un tableau des températures, avec un diagramme et l'indication de la réversibilité ou de la non-réversibilité.



	A	B	C	C'	D	E	F	G
Sels de sodium . . .	250°	505°	607°		640°	595°	725°	810°
Sels de potassium. .		170°		320°	960°	420°	505°	835°
	→	→	⇄	→	⇄	⇄	⇄	⇄

Hexamétaphosphates et complexes métaphosphoriques

Le métaphosphate complexe $[(PO^3)^6Na^4]Na^2$, précipité par un sel de plomb, subit la substitution complète du sodium et donne l'hexamétaphosphate normal $(PO^3)^6Pb^3$. De ce dernier dérivent facilement les alcalins normaux $(PO^3)^6M^6$.

Enfin ces hexamétaphosphates, les hexamétaphosphates complexes et les sels de Kurrol donnent seuls avec les sels de la famille du fer des complexes que nous avons déjà décrits.

Filiation des polymétaphosphates

Nous avons en somme démontré que dans l'échelle des températures il ne restait plus de place que pour un nombre restreint de formes condensées de l'acide métaphosphorique. Dans ces acides : $(PO^3H)^n$, l'indice n ne peut prendre que les valeurs reconnues à coup sûr : 1, 3, 4, 6, en ajoutant une forme complexe.

Il restait cependant à déterminer le degré de complexité des acides donnant des sels alcalins insolubles. L'analyse magnétique est venue à mon secours en montrant que la part contributive du groupement PO^3 dans la susceptibilité moléculaire allait en décroissant pour les sels solubles quand on passait du monométa à l'examétaphosphate.

Dans cette série régulière, les sels de Maddrell et les sels de Kurrol viennent se placer exactement aux places laissées vides par les dimétaphosphates et les octométaphosphates, sans qu'il paraisse d'ailleurs exister de différence structurale entre les trois formes de sels de Kurrol. Nous serons donc fondés jusqu'à nouvel ordre à croire que dans les acides polymétaphosphoriques, l'indice n peut prendre toutes les valeurs comprises entre 1 et 8, à l'exception des termes 5 et 7.

III. — OXYDATION CATALYTIQUE DE L'AMMONIAC

On a généralement attaché trop peu d'importance à la définition physique des catalyseurs et il y a peu de cas où l'on ait fixé de façon complète les conditions thermiques topochimiques et stoechiométriques correspondant au meilleur rendement des réactions.

Nous avons cherché à combler partiellement cette lacune par l'étude détaillée de l'oxydation de l'ammoniac par l'air.

En présence d'un catalyseur, la réaction principale aboutit irréversiblement à la formation primaire de bioxyde d'azote :

$$2\,NH^3 + 5\,O = 2\,NO + 3\,H^2O$$

mais une petite partie de l'azote est perdue en nature, soit par la combustion directe :

$$2\,NH^3 + 3\,O = N^2 + 3\,H^2O$$

soit par l'action sur l'ammoniac encore inaltéré du bioxyde formé initialement :

$$2\,NH^3 + 3\,NO = 5\,N + 3\,H^2O.$$

Il ne semble pas se former de protoxyde d'azote dans les conditions ordinaires de travail.

Nous avons observé que la courbure superficielle du catalyseur, sa température moyenne, la concentration du mélange gazeux en ammoniac et sa pureté chimique étaient les principaux facteurs de la catalyse. La quasi instantanéité de la combustion irréversible rend en effet secondaire l'influence de la durée de contact.

L'exploration de tout le domaine des concentrations et des températures dans le cas des catalyseurs à base de platine, a fourni les résultats principaux suivants, dans lesquels nous appelons rendements les pourcentages d'azote transformé en bioxyde.

1° Le mélange gazeux ne commence à réagir avec une vitesse mesurable qu'à partir d'une certaine température dite d'allumage qui croît avec la courbure de la surface. Egale à 145° pour les lames de platine planes et polies, elle passe à 170° avec les lames froissées et atteint 240° sur les fils de 0,05 m/m à 0,02 m/m de diamètre.

2° Le rendement optimum sur chaque catalyseur est réalisé pour une température définie, qui croît avec la courbure du catalyseur. Egale à 650° pour le platine uni, elle atteint les environs de 700° sur le platine en fil et 760° sur le platine en mousse.

3° Ce rendement optimum est d'autant plus faible que la courbure du métal est plus forte. De 100 % sur le platine lisse, il tombe à 95 % sur le platine en fil, et à 80 % sur le platine pulvérulent. C'est la raison pour laquelle les oxydes métalliques, même activés, sont souvent des catalyseurs de second choix pour l'oxydation de l'ammoniac.

4° La concentration optima des gaz en ammoniac est assez nettement définie sur le platine à faible courbure et voisine avec la valeur moyenne de 8 % en volumes. Mais quand la courbure augmente, la tolérance du métal devient plus grande, et, pour le platine pulvérulent, le rendement reste presque constant pour des concentrations variant de 6 à 10 %.

Les diagrammes que nous avons tracés permettent de fixer et de contrôler exactement la marche des catalyseurs industriels.

Les impuretés du gaz ont des effets très variables, et, chose remarquable, ces effets ne sont pas additifs.

L'empoisonnement momentané par l'hydrogène sulfuré laisse peu de traces ; celui que provoque l'hydrogène phosphoré est beaucoup plus brutal mais également temporaire ; l'acétylène modifie la structure cristalline du métal et introduit une cause de dépréciation durable qui va souvent s'aggravant. Enfin des recherches effectuées dans mon laboratoire par M. Decarrière ont montré que l'hydrogène sulfuré jouait le rôle d'antidote vis-à-vis des autres impuretés.

CHIMIE ORGANIQUE

Bien que mes publications se rattachent plutôt à la chimie minérale et à la chimie physique, j'ai constamment mis en œuvre les techniques de la chimie organique, soit qu'il m'ait fallu préparer pour mes mesures physiques des corps déjà connus ou d'un type connu, soit, fait plus rare, que j'aie voulu faire œuvre véritable de chimiste organicien.

Deux groupes de travaux vraiment originaux rentrent dans cette dernière catégorie : une étude de la pyrogénation des aldazines et la détermination des facteurs de l'industrie catalytique des dérivés de l'acétylène. J'y joindrai un travail inachevé sur les organométalliques.

Étude des aldazines

Curtius, puis Bouveault, avaient montré que la benzalazine et la diparabenzalazine se décomposaient par la chaleur avec production de dérivés du stilbène, suivant la réaction qu'on peut formuler :

$$R\text{-}CH{=}N\text{-}N{=}CH\text{-}R = R\text{-}CH{=}CH\text{-}R + N^2.$$

J'ai pu, plus heureux que mes devanciers, généraliser à l'ensemble de ces corps, étudier la cinétique du phénomène dans le cas de nombreuses azines, substituées, dissymétriques ou non, d'azines méthoxylées, éthoxylées, enfin d'azines à noyaux naphtaléniques, furfuraniques, etc.

Une chauffe prudente, à une température caractéristique de chaque corps, et de l'ordre de 270 à 315° provoque la réaction, avec un rendement qui atteint 30 à 35% de la théorie.

Ce fut l'occasion de préparer de nombreux produits non encore décrits, tels que : la paraméthylbenzalazine, l'azine thiophénique, l'azine cuminique (diparaisopropylazine), la diparachlorobenzalazine, la diparamidobenzalazine, enfin les azines dispara ou diortho méthoxylées et éthoxylées.

Grâce à la réaction rappelée plus haut, j'en fis dériver des corps nouveaux :

Le diparaisopropylstilbène, le diparachlorostilbène, le diorthoéthoxystilbène et leurs dibromures.

Catalyse dans la série de l'acétylène

Pour mettre au point la fabrication synthétique de l'alcool à partir du carbure de calcium, je fus obligé de fixer les conditions de meilleur rendement dans l'hydratation catalytique de l'acétylène, qui fournit l'aldéhyde suivant la réaction :

$$C^2H^2 + H^2O = CH^3 - CHO.$$

J'ai pu montrer que le sulfate acide de mercure, catalyseur spécifique de la réaction, donnait un excellent rendement quand il était associé à de petites quantités de sel ferrique et d'acide vanadique. La solution altérée par réduction progressive pouvait être régénérée de temps en temps par oxydation électrolytique, et la présence des sels étrangers permettait de brûler à l'anode les résines formées aux dépens de l'aldéhyde dans le bain acide et chaud.

Ce catalyseur ternaire, essayé à la Poudrerie d'Angoulême, puis aux usines de Rioupéroux, a présenté sur les autres des avantages certains ; les rendements dépassaient 90 % ; l'aldéhyde — ou la paraldéhyde — qu'il fournissait était destinée à la préparation de l'alcool par réduction électrolytique sur une cathode de plomb, qui supprimait tout dégagement d'hydrogène gazeux.

Incidemment, après l'étude des conditions d'oxydation de l'aldéhyde en acide acétique, j'ai montré que ce dernier était facilement transformé en acétone par passage vers 300° sur du peroxyde de manganèse artificiel ou naturel. Ce catalyseur présente sur l'oxyde manganeux, préconisé jusque-là, de multiples avantages. Sa préparation est beaucoup plus simple ou inexistante, il s'encrasse beaucoup moins vite; enfin, sa régénération n'exige qu'une légère calcination à l'air.

Une installation fut montée avec une colonne de pyrolusite brute, granulée, que le mélange avec du coke permettait de chauffer par résistance. En partant d'acide à plus de 92 %, en lavant les gaz dégagés, le rendement pratique dépasse 95 % de la quantité théorique d'acétone.

Préparation d'organométalliques

Les organomagnésiens fournissent un procédé commode de préparation de nombreux organométalliques ; il suffit de les traiter par un dérivé halogéné d'un métalloïde ou d'un métal. Cette réaction m'a donné le silicium et l'étaintétraphénylacétylène : $Si(C{\equiv}C{-}C^6H^5)^4$ et $Sn(C{\equiv}C{-}C^6H^5)^4$; les dérivés cyclohexaniques du silicium de l'étain, du bismuth, de l'arsenic, de l'antimoine et du phosphore : $M(C^6H^{11})^4$ et $M(C^6H^{11})^3$. Ces derniers, très oxydables à l'air, fournissent directement l'oxyde, le sulfure, le dibromure correspondant. La guerre a dispersé mes notes et mes produits ; j'ai trouvé les mêmes résultats décrits et développés dans les périodiques allemands de 1917, et je n'ai plus repris ce travail.

MAGNÉTOCHIMIE

Additivité des propriétés diamagnétiques

Le calcul des susceptibilités moléculaires par additivité rigoureuse serait possible si l'association atomique ne modifiait pas l'orbite des électrons de valence ou même des électrons plus profonds ; il faudrait également que l'acte de combinaison ne fasse pas disparaître certaines dissymétries ayant pour répercussion une polarité paramagnétique ou ferromagnétique.

En fait, l'additivité rigoureuse ne s'est rencontrée que dans certains composés diamagnétiques d'éléments diamagnétiques, dont les liaisons interatomiques sont de nature simple (liaisons simples en chaîne ouverte des chimistes) ; elle doit subir une retouche quand des contraintes structurales diminuent le degré de liberté des électrons. Notons d'ailleurs que la présence dans les métaux des électrons libres assurant leur conductibilité apporte à leurs propriétés magnétiques une part contributive qui disparaît en combinaison, et trouble de ce chef les relations d'additivité.

J'ai pu montrer que pour les composés organiques de formule $A^aB^bC^c$, la susceptibilité moléculaire pouvait se calculer par la formule :

$$Xm = aX_A + K$$

K étant un terme correctif ou une somme de termes correctifs tenant compte des particularités de structure. On peut prendre, dans le cas des métalloïdes et de la plupart des métaux, pour susceptibilités atomiques X_A les valeurs déterminées sur le corps simple non combiné. Il y a dans ce dernier point une circonstance presque exceptionnelle qui tient à la cause électronique profonde du diamagnétisme.

L'utilisation de la formule précédente a fourni inversement le moyen de prévoir les susceptibilités des corps simples non encore étudiés à l'état

libre comme, par exemple, l'hydrogène, l'azote, le fluor, dont les constantes ont été trouvées plus tard presque identiques à nos prévisions, savoir :

$$-29.3.10^{-7}\ ;\ -55.5.10^{-7}\ ;\ -64.10^{-7}.$$

L'oxygène, paramagnétique à l'état libre, échappe en partie à l'additivité. Ses propriétés magnétiques en combinaison, plus capricieuses en chimie minérale, dépendent dans les composés organiques des radicaux où il figure. Mais parfois des groupements notés de façon identique par les chimistes comme le radical CO des cétones, des amides et de l'urée, contiennent des atomes d'oxygène très différents au point de vue magnétique.

C'est ainsi que la part contributive de cet élément exceptionnel peut prendre les valeurs suivantes :

Dans les alcools, les hydrates	-46.10^{-7}
Dans les aldéhydes et cétones	$+17.5$
Dans les amides d'acides organiques	-15
Dans les urées	-47.5
Dans les dérivés nitrosés	$+39.5$
Dans les dérivés nitrés	-31.5

Malgré ces variations d'une fonction à l'autre, il subsiste cependant une additivité des propriétés magnétiques de l'oxygène en combinaison.

Influence de la structure moléculaire

Chaque particularité de structure a, sur le diamagnétisme moléculaire, une répercussion remarquablement constante, et presque indépendante des liaisons voisines. Cette possibilité d'attribuer un terme correctif K bien défini à chaque contrainte interatomique vérifie indirectement la constance des susceptibilités atomiques des éléments en combinaison.

D'une façon générale, les causes de désaturation révélées facilement par les réactions chimiques (liaisons multiples des carbures éthyléniques, des azines, des oximes, etc.) donnent toujours lieu à une baisse marquée du diamagnétisme (K positif).

Par contre, la structure nucléaire dans laquelle la désaturation, encore plus marquée, se masque vis-à-vis des réactifs usuels, est indiquée par un

relèvement du diamagnétisme d'autant plus net que la molécule contient plus de noyaux accolés. Tout se passe donc au point de vue magnétique comme si les doubles liaisons de Kékulé n'existaient pas.

Bien plus, ce relèvement du diamagnétisme se retrouve, un peu atténué, il est vrai, dans les composés à chaîne ouverte contenant des carbones tertiaires ou quaternaires, et il ne faut pas s'étonner de voir le magnétochimiste préférer, pour les carbures aromatiques, les formules à liaisons diagonales de Claus et Bamberger.

Enfin, l'influence des carbones tertiaires ou quaternaires est encore plus accentuée, quand ils voisinent, au sens de la théorie des tensions de Baeyer, avec une fonction oxygénée, et nous avons ainsi un nouveau moyen de fixer la position du point de ramification d'une chaîne carbonée ou azocarbonée.

Tous ces résultats peuvent être résumés dans le tableau abrégé suivant :

Susceptibilités atomiques :	C : — 60.0.10^{-7}	O des alcools : — 46.10^{-7}
	H : — 29.3.10^{-7}	O des aldéhydes : + 17.5.10^{-7}
	N : — 55.5.10^{-7}	O^2 des acides : — 79.5.10^{-7}

Liaison éthylénique : + 54.5.10^{-7}	Liaison nitrile : + 8.10^{-7}
Liaison acétylénique : + 8.10^{-7}	Liaison carbylamine : 0
Liaison azoïque : + 18.5.10^{-7}	Noyau benzénique : — 14.5.10^{-7}
Liaison azométhine : + 81.5.10^{-7}	Noyau naphtalénique : — 81.10^{-7}, etc.

Applications

Les premières règles quantitatives énoncées en 1908-1909 ont été éprouvées par leur application favorable à des corps de constitution connue, et ce succès m'a donné confiance dans leur application à la recherche de constitutions inconnues. Les quelques anomalies apparentes ont pu être mises sur le compte de particularités dont ne pouvaient tenir compte suffisamment nos formules développées actuelles. Ainsi, j'ai pu retrouver, presque quantitativement, les résultats de Meyer sur les β-dicétones ou les éthers β-cétoniques, et en devancer quelques-uns ; calculer les proportions d'énol et de cétone dans ces mélanges de tautomères ; montrer qu'aux températures élevées les oxy-azoïques avaient la forme quinonique ; que les cyclo-

hexanones étaient énolisées en cyclohexénols, ce qui explique le passage du phénol au cyclohexanol par l'intermédiaire de la cyclohexanone.

Enfin, dans le même ordre d'idées, la sensibilité du champ magnétique aux doubles liaisons m'a révélé dans les dérivés halogénés l'amorce de liaisons éthyléniques ; elle a mis en évidence le jeu des valences supplémentaires des métalloïdes monovalents dans les dérivés polyhalogénés où le diamagnétisme est toujours atténué. C'est là-dessus que j'ai pu baser une explication nouvelle de l'inversion de Walden.

L'analyse magnétique se montre donc un moyen de contrôle et de découverte intéressant, possédant même sur d'autres procédés d'investigation physico-chimique l'avantage de saisir sur le fait des équilibres sans les déplacer, comme c'est le cas pour l'analyse des mélanges de tautomères. J'en ai fait un emploi constant, non seulement en chimie organique, mais encore en chimie minérale. Tout récemment, c'est l'identité magnétique des noyaux triaziniques et benzéniques qui m'a mis sur la voie de nouveaux complexes du fer : les ferri et ferrocyanocarboxylates.

Généralisation à la chimie minérale

J'avais compté sur les organométalliques pour faire la liaison entre les composés organiques et les composés minéraux.

Mes espérances ont été déçues en partie, mais, en compensation, j'ai constaté que les anomalies étaient localisées aux métaux susceptibles de présenter plusieurs valences, tels que le plomb, le mercure, l'étain... En combinaison organométallique, ces éléments possèdent dans chaque série homologue une susceptibilité régulièrement variable entre deux limites extrêmes, qui sont précisément les deux susceptibilités atomiques qu'ils possèdent dans leurs sels, la moins élevée en valeur absolue étant, en général, la valeur qui correspond à la valence minima.

Par contre, les éthers-sels minéraux fournissent la part contributive constante de l'ion acide, que j'ai retrouvée identique dans les sels métalliques. Du même coup, nous trouvions pour chaque métal diamagnétique une susceptibilité atomique constante pour chaque valeur de la valence.

Enfin j'ai retrouvé, et Rosenheim a indirectement confirmé, le fait déjà

signalé d'une baisse du diamagnétisme dans les sels polyhalogénés, due au jeu des valences supplémentaires.

Voici, pour préciser, quelques-uns des modules diamagnétiques déterminés :

Cl		— 201.10^{7}	Na	— 92.10^{7}
Br		— 306.10^{7}	K	— 185.10^{7}
I		— 446.10^{7}	Rb	— 272.10^{7}
S		— 150.10^{7}	Gs	— 410.10^{7}
SO^{3}	(sulfites)	— 223.10^{7}	Mg	— 113.10^{7}
SO^{4}	(sulfates)	— 336.10^{7}	Ca	— 158.10^{7}
PO^{3}	(phosphites)	— 242.10^{7}	Sr	— 245.10^{7}
PO^{4}	(phosphates)	— 335.10^{7}	Ba	— 378.10^{7}
CO^{3}	(carbonates)	— 222.10^{7}	Zn	— 131.10^{7}
Sio^{4}	(silicates)	— 309.10^{7}	Al	— 63.10^{7}

Périodicité des propriétés diamagnétiques

En possession d'un nombre considérable de constantes relatives aux éléments, il était naturel de les comparer entre elles.

Cet examen a révélé deux sortes de régularités remarquables, qui seront peut-être utilisées un jour dans la théorie électronique de la matière.

1° En fonction du numéro atomique, les susceptibilités se placent sur des lignes brisées régulières, qui se reproduisent périodiquement avec un aspect identique, sauf dans la zone des éléments très légers.

Sur ces lignes, les points homologues correspondent dans chaque période aux éléments homologues d'une même famille naturelle : le soufre, le sélénium, le tellure occupent les minima ; le chlore, le brome, l'iode sont aux maxima relatifs ; le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth sur les maxima absolus, etc.

De plus, les éléments diamagnétiques en combinaison forment des groupes non lacunaires sans intercalation de paramagnétiques ; la propriété diamagnétique ou paramagnétique est donc elle aussi une attribution périodique du numéro atomique.

2° Enfin, dans une même famille naturelle, F, Cl, Br, I ; S, Se, Te ; Be,

Mg. Ca-Ca, Sr, Ba, les susceptibilités varient régulièrement, et on peut les représenter par une formule du type :

$$\log(-XA) = a + b.N$$

N étant le numéro atomique, b une constante uniquement fonction de la valence.

Étude des hydrates et des hydroxydes

Tout récemment, j'ai mis à profit les propriétés anormales de l'eau, dont le diamagnétisme est exceptionnellement élevé.

Il y a un écart notable entre la susceptibilité calculée pour l'hydroxyde d'un métal $M(OH)^n$ et celle du mélange équivalent d'oxyde anhydre et d'eau, que celle-ci soit de l'eau d'adsorption ou de l'eau combinée sous forme d'eau de cristallisation. Cette dernière association est uniformément plus diamagnétique que l'hydroxyde.

On peut donc, dans chaque cas particulier, choisir sans hésitation entre les deux formules possibles, et, accessoirement, suivre en détail les effets d'une déshydratation ou d'une reprise d'eau. J'ai pu montrer de cette façon que les « hydrates » dérivant d'éléments mono ou divalents sont de véritables hydroxydes, mais qu'il n'en était pas de même pour ceux des métaux ou métalloïdes de valence supérieure.

Ainsi, l'alumine, la silice, l'oxyde stannique hydratés ne se comportent jamais dans le champ magnétique comme le feraient les hydroxydes $Al(OH)^3$, $Si(OH)^4$, $Sn(OH)^4$. Il faut les regarder comme des associations Al^2O^3, $nH^2O - SiO^2$, $nH^2O - SnO^2$, nH^2O, où l'eau peut être, tantôt absorbée, tantôt combinée.

On ne peut donc pas accumuler indéfiniment des hydroxyles OH autour d'un même atome de métal polyvalent, de même qu'en chimie organique, on ne peut créer la fonction glycol avec un seul carbone. Les tentatives de ce genre conduisent fatalement à une aldéhyde ou à un anhydride interne, suivant une réaction du type :

$$R\text{-}CH(OH)^2 = R\text{-}CHO + H^2O.$$

Mais de même que l'on peut préparer des éthers-oxydes (acétals), dérivés

des aldéhydes : $R\text{-}CH(OR')^2$, de même on peut en chimie minérale obtenir des aluminates, des silicates, des stannates véritables $M(OR)^n$, dont les susceptibilités moléculaires sont en accord parfait avec la valeur attendue.

La souplesse de l'analyse magnétique m'a démontré de cette façon la non-existence de l'hydrate d'argent ; j'ai observé la déshydratation réversible de la magnésie et de la glucine et la destruction irréversible des oxydes de cadmium et de zinc. Pour ce dernier, il est même facile de montrer que la décomposition de l'hydroxyde est plus profonde que ne le ferait supposer la perte d'eau, car une partie de cette dernière reste retenue par adsorption.

Formules développées en chimie minérale

Des régularités remarquables ont été constatées dans les acides du soufre, du phosphore, de l'arsenic ; elles permettent de fixer la part contributive de certains groupements atomiques dans la susceptibilité moléculaire.

C'est ainsi que dans les sulfites, les sulfinates, on retrouve le même groupement SO que dans les sulfoxydes organiques ; dans les sulfates figure le radical SO^2 des sulfones, tous les autres atomes d'oxygène étant identiques à ceux de la fonction alcool. De même, les phosphates contiennent le radical PO des oxydes de phosphines, les phosphites possèdent un atome de phosphore trivalent comme les phosphines, etc.

Il peut donc être question de formules rationnelles et même de formules développées en chimie minérale et les mesures précédemment rappelées m'ont conduit à proposer des formules symétriques pour les sulfites, les phosphites et les arsénites, dans lesquelles le métalloïde central est incomplètement saturé. Ces schémas ont l'avantage de permettre la représentation cohérente du passage des sulfites aux sulfonates, des phosphites aux phosphonates, des arsénites aux arsonates. Le phénomène se produirait en deux étapes, dont certains termes ont déjà été identifiés :

$$M(OR)^n + R'I = {}^{R'}_{I}\!\!>M(OR)^n$$

$$^{R'}_{I}\!\!>M(OR)^n = R'-\underset{\searrow (OR)^{n-1}}{M=O} + RI$$

Étude du paramagnétisme en combinaison

C'est en réalité par l'étude des sels paramagnétiques que j'ai commencé, il y a dix-huit ans, mon travail d'ensemble sur la magnétochimie, et c'est à eux que je commence à revenir depuis quelque temps.

La découverte de nouveaux complexes de fer m'avait amené à en mesurer la susceptibilité, et la généralisation de cette étude montra que les propriétés paramagnétiques du fer, du cobalt, du nickel, du cuivre.... en combinaison s'atténuent dans les sels complexes au fur et à mesure que disparaissent les caractères analytiques du métal. C'était donc aux ions normaux, présents tout aussi bien dans les cristaux que dans les solutions, d'après les travaux de Bragg, qu'il fallait attribuer la dissymétrie correspondant au paramagnétisme, et l'entrée dans un complexe imposait donc des contraintes structurales qui avaient pour effet une diminution de la polarité au détriment du paramagnétisme. On avait donc un moyen de déceler et de mesurer en quelque sorte le caractère complexe d'une combinaison.

J'ai montré qu'à ce point de vue, les colloïdes se comportaient effectivement comme des complexes.

ÉLECTRONIQUE ET OPTIQUE

Le diamagnétisme, révélant un des aspects de la structure électronique de la matière, m'avait donné des indications intéressantes sur le rôle spécial des électrons superficiels, chaque fois que la molécule était dans un état de contrainte marquée au point de vue chimique. Il était donc naturel de chercher à contrôler et à étendre ces résultats en s'adressant à une autre propriété physique, elle aussi sous la dépendance des électrons de valence.

C'est l'étude de la dispersion de la lumière dans les composés organiques qui m'a permis d'atteindre ce but.

Drude a montré que dans les régions éloignées de l'infra-rouge, l'absorption est due presque uniquement à la résonance de certains électrons. L'indice de réfraction peut y prendre la forme simplifiée :

$$n^2 = 1 - k\lambda^2 - \frac{e^2}{m} \sum_1^p \frac{N_1}{\frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{\lambda_1^2}}$$

N étant le nombre par centimètre cube des électrons produisant l'absorption par résonance de la vibration λ.

En posant : $r = n^2\lambda\, 1 + k\lambda^2$, appelant M et d les masses moléculaires et spécifiques du corps d'indice n, on peut calculer une limite inférieure très approchée du nombre p d'électrons actifs influençant l'indice, savoir :

$$N = 1841.10^{-14}.\frac{M}{d}\frac{r\ r_1}{r - r_1}\left(\frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{\lambda_1^2}\right)$$

Or, N est généralement très voisin de la somme des valences des atomes contenus dans la mélocule ; un écart notable entre les nombres théorique et expérimental indique une anomalie structurale.

En appliquant ces résultats à de nombreux exemples tirés de la chimie organique, j'ai pu mettre en évidence les résultats suivants :

I. — *Les liaisons éthyléniques et les chaînes fermées* abaissent le nombre d'électrons actifs ; diminuent le diamagnétisme. Ces deux phénomènes sont un peu moins marqués dans les dérivés vinyliques.

La non-saturation introduit donc entre les électrons des forces de liaison qui diminuent leur période de vibration et créent une polarité préjudiciable au diamagnétisme.

II. — *Les noyaux aromatiques* abaissent à peine le nombre d'électrons actifs dans l'ultra-violet ; exaltent un peu le diamagnétisme.

Dans les deux cas, le noyau se comporte comme s'il ne contenait pas les doubles liaisons de Kékulé.

III. — *La présence d'halogènes, à l'exception du fluor,* relève le nombre d'électrons actifs surtout quand plusieurs halogènes sont groupés autour d'un même atome central.

Conformément à ce que nous avons vu précédemment, nous saisissons donc sur le fait l'entrée en jeu de valences supplémentaires, qui font intervenir des liaisons multiples de type différent des liaisons éthyléniques.

Mesure d'indices

Je ne quitterai pas ce sujet sans signaler enfin une étude du pouvoir réfringent moléculaire des organo métalliques, inspirée par les mêmes préoccupations que le travail précédent.

J'ai constaté que l'additivité se vérifiait bien dans les séries grasse et aromatique, prises séparément, mais que dans cette dernière, le module relatif au métal était systématiquement plus élevé de 10 à 15 % par rapport à sa valeur dans la série grasse. Le fait est d'autant plus marqué que le métal est plus lourd, et il est accompagné d'une dépréciation corrélative du diamagnétisme moléculaire. Je n'ai pas encore terminé cette étude, interrompue par la guerre.

Ionisation dans les gaz ; fumées

Le problème de la captation électrostatique des fumées s'est posé de façon aiguë, pendant la guerre, dans les poudreries ayant à traiter des acides dénitrés en vue de leur reconcentration. Les tonnages considérables en circulation risquaient de rendre rapidement inhabitables les usines et leurs abords. Désireux d'installer à Angoulême un système de captation électrostatique des fumées des Gaillard et des Kestner, j'eus l'occasion de déterminer la mobilité des gros ions sulfuriques, leur nombre et leur grosseur, au moins dans les conditions industrielles de leur traitement. Dans les fumées sulfuriques, je comptai ainsi 10^9 à 3.10^6 gouttelettes au centimètre cube, d'un rayon variant entre $0{,}8.10^{-4}$ et $5.5.10^{-4}$ c/m et d'une mobilité comprise entre $15.1.10^{-4}$ et $2.4.10^{-4}$ c/m. Grâce à ces déterminations préalables, l'installation des appareils fut rapidement mise au point.

PHYSICO-CHIMIE

Sous cette rubrique, je grouperai de nombreuses recherches, inspirées par des vues théoriques ou des considérations techniques, qui m'ont conduit le plus souvent à examiner l'équilibre thermodynamique de certains systèmes. Au premier groupe se rattache une longue étude sur l'isomorphisme en relation avec la structure moléculaire, au deuxième, toute une série de déterminations physiques et physicochimiques réclamées par des besoins techniques et qu'il sera naturel de classer par genre d'industrie.

I. — SYNCRISTALLISATION ET CONSTITUTION CHIMIQUE

Il est important de se rendre compte jusqu'à quel point les analogies de la structure moléculaire ont une répercussion sur la symétrie des éléments de la maille cristalline ; j'ai donc entrepris un travail encore en cours ayant pour but de découvrir quelques-uns des facteurs déterminants de l'isomorphisme et de l'isodimorphisme dans la série organique et organométallique.

Composés halogénés et organométalliques

Mon premier effort a porté sur l'effet de la substitution d'un élément par un autre de même valence et de mêmes propriétés chimiques générales, sur la substitution de radicaux de masse voisine, sans modification de la structure de la molécule, sur le résultat d'une destruction locale de la symétrie, qui peuvent avoir un effet sur les propriétés thermoélastiques.

L'analyse thermique des mélanges binaires du composé initial et des produits de sa transformation m'a révélé, suivant le cas, la conservation intégrale de l'isomorphisme, indiqué par la courbe en fuseau biconvexe du solidus et du liquidus, puis son atténuation conduisant à un fuseau

convexe-concave, et finalement à une courbe à minimum. Des perturbations suffisamment profondes dans la structure ou dans la symétrie conduisirent à l'isodimorphisme, caractérisé par une lacune de miscibilité plus ou moins grande dans la série des cristaux mixtes.

Je vais résumer les principales remarques déjà faites sur ce point.

L'analogie des halogènes confère aux dérivés benzéniques monosubstitués la faculté de syncristalliser, mais tandis que le chlorobenzène et le bromobenzène donnent une courbe à fuseau, les mélanges contenant de l'iodobenzène fournissent une série continue de cristaux mixtes présentant un point de fusion minimum. Enfin les mélanges de fluobenzène avec un quelconque des dérivés précédents présentent l'isodimorphisme complet à point d'eutexie, témoin de l'analogie moins profonde du fluor avec les métalloïdes monovalents.

Passant aux métalloïdes bivalents et trivalents, j'ai constaté l'isomorphisme des sulfure, séléniure et tellurure de phényle, mais l'isodimorphisme de leurs mélanges avec l'oxyde de phényle.

La triphénylphosphine et la triphénylarsine d'une part, la triphénylarsine et la triphénylstibine d'autre part, sont isomorphes (courbe à minimum) ; la triphénylbismuthine donne lieu à un phénomène eutectique avec l'un quelconque des corps précédents ; dans le même ordre d'idées, les mélanges de triphénylphosphine et de triphénylarsine présentent un point de transition avec une lacune de miscibilité extrêmement réduite. Azote-phosphore, arsenic-antimoine sont donc deux groupes d'analogie plus profonde au milieu de la famille des métalloïdes trivalents, non seulement au point de vue chimique, mais encore au point de vue cristallographique.

Enfin, dans la série des éléments tétravalents, le silicium-tétraphényle, l'étain-tétraphényle et le plomb-tétraphényle forment un groupe parfaitement isomorphe. On retrouve donc bien dans l'étude thermique des mélanges les analogies principales que fait ressortir l'étude purement chimique.

J'ai pu généraliser ces relations en étudiant les oxydes et les sulfures des phosphines, des arsines et des stibines : POR^3,PSR^3 ; $AsOR^3$, $AsSR^3$...... Lorsqu'on augmente la dissymétrie des atomes centraux en les saturant, l'un par l'oxygène, l'autre par le soufre, la tendance à l'isodimorphisme est accentuée et l'isodimorphisme lui-même apparaît (cas de POR^3 et $SbSR^3$,

de $SbSR^3$ et $AsOR^3$). Si, au contraire, la saturation des deux atomes centraux est obtenue par le même métalloïde, oxygène et soufre, les analogies cristallines augmentent et l'on peut même revenir de l'isodimorphisme à l'isomorphisme complet (par exemple : POR^3 et $AsOR^3$, PSR^3 et $AsSR^3$), l'inflexion de la courbe en fuseau présentant d'ailleurs un souvenir très net du point de transition ou d'eutexie observé avant sulfuration ou oxydation des constituants.

Composés organiques à chaîne ouverte

On peut facilement préparer un grand nombre de composés diarylés où les noyaux aromatiques sont reliés par une chaîne ouverte dont les chaînons ont des masses sensiblement égales.

Il suffit de prendre pour éléments de cette chaîne les radicaux :

$— CH^2 —$	$— CH =$	$— C \equiv$
$— NH —$	$— N =$	$— O —$

qui fournissent alors les composés R-a-b-R', R-a-b-c-R', R-a-b-c-d-R', etc. Ce sont d'abord les premiers types qui ont attiré mon attention.

Dans les composés R-a-b-R', on peut ranger le dibenzyle, le stilbène, le tolane, l'hydrazobenzène, l'azobenzène, tous de structure symétrique ; la benzylaniline, la benzalaniline, le phénate de benzyle, le benzène-azo-naphtalène, tous de structure dissymétrique, soit dans la chaîne ouverte, soit dans les noyaux.

J'ai pu énoncer les règles très générales suivantes :

1° Les mélanges de deux corps séparément symétriques : R-a-a-R, présentent toujours la propriété de donner des cristaux mixtes en toutes proportions, mais il y a des nuances. Quand la parenté chimique est étroite (atomes polyvalents centraux a identiques ou liaisons centrales semblables), la courbe ne présente pas, en général, de minimum. Au fur et à mesure que s'accentuent les différences de constitution, on voit les courbes s'affaisser, s'infléchir pour tendre vers la courbe à minimum.

2° Deux corps séparément symétriques présentent toujours l'isodimorphisme quand la nature des noyaux qu'ils portent n'est pas la même.

3° La dissymétrie de structure dans la partie centrale de la molécule, la dissymétrie de structure nucléaire (parfois même de substitution dans les

noyaux), même si elle n'atteint qu'un constituant du système binaire, a pour résultat nécessaire l'isodimorphisme et la lacune de syncristallisation s'élargit au fur et à mesure que s'accentuent les dissymétries ou les différences de structure entre les constituants du mélange.

Parmi les corps du type : R-a-b-c-d-R', nous avons étudié le diphénylbutadiène, le diphénylacétylène, l'azine benzoïque, la dibenzylhydrazine, la cinnamylidène-aniline, la cinnamylidène-naphtylamine, l'azine naphtoïque, l'azine furfurolique et l'azine thiophénique que j'ai préparée d'ailleurs pour la première fois.

On retrouve alors presque inaltérées les règles précédentes :

Deux molécules symétriques donnent encore une série continue de cristaux mixtes ; la dissymétrie imputable aux éléments de la chaîne ouverte ou aux radicaux extrêmes entraîne l'isodimorphisme.

Cependant, lorsque, détruisant la symétrie des éléments de la chaîne centrale a-b-c-d-, on laisse intacte la symétrie et la nature des liaisons et des noyaux, l'isomorphisme subsiste. C'est ainsi que la cinnamylidène-aniline $C^6H^6 — CH = CH — CH = N — C^6H^6$ donne une série continue de cristaux mixtes avec le diphénylbutadiène et la benzalazine : $C^6H^6 — CH = CH — CH = CH — C^6H^6$ et $C^6H^6 — CH = N — N = CH — C^6H^5$, mais elle est isodimorphe de la dibenzylhydrazine $C^6H^6 — CH^2 — NH — NH — CH^2 — C^6H^5$.

J'ai pu étendre récemment ces remarques aux constituants des huiles anthracéniques : anthracène, phénanthrène, rétène, chrysène, et montrer par l'étude de leurs mélanges binaires et ternaires les raisons des difficultés de leur épuration.

II. — MÉTALLURGIE

Densité des métaux liquides

Le travail de fonderie exige la connaissance des densités des métaux liquides, mais la littérature technique et scientifique était presque muette sur ce point. Pour combler cette lacune, j'ai déterminé, en collaboration avec M. Jouniaux, les densités de l'aluminium, de l'antimoine, du cuivre,

de l'étain, du plomb, du zinc jusqu'à 1.300° pour les premiers, jusqu'à l'ébullition pour le zinc. Après avoir songé à utiliser un aréomètre lesté au tungstène, nous avons mesuré la poussée exercée à différentes températures sur un ballon de quartz à tubulure étroite, attaché au fléau d'une balance.

Quelques particularités curieuses ont été mises en évidence. Tout d'abord, la dilatation rigoureusement linéaire de l'aluminium ; puis l'existence d'un point d'inflexion dans la courbe des densités de l'étain, vers 650°, correspondant à la dilatation plus forte du métal, monoatomique aux températures élevées ; enfin l'extrême dilatabilité du cuivre vers 1.250°, qui implique forcément au delà un ralentissement du phénomène avant l'ébullition, moment auquel l'extrapolation de nos chiffres donnerait au métal une densité voisine de 1.

Électrométallurgie de l'aluminium

Nous avons également cherché à préciser les propriétés physiques des bains de cryolithe, de fluorine et d'alumine servant à la préparation électrolytique de l'aluminium.

Les mélanges de ces trois substances, isodimorphes deux à deux, présentent trois eutectiques binaires et un eutectique ternaire fondant à 868°.

Au cours de leur étude densimétrique, un résultat remarquable a été relevé. La cryolithe fondue présente, comme l'eau, un maximum de densité (dm = 2.216 à 995°) un peu au-dessus du point de fusion (977° ; d = 2.197). Mais la contraction est 70 fois plus forte que dans le cas de l'eau, et l'addition de fluorine l'accentue encore.

L'adjonction de fluorine à la cryolithe alourdit le liquide ; l'addition de silice le rend plus léger, et le mélange des deux corps se fait avec dilatation. Enfin, l'alumine abaisse d'abord la densité, mais au delà de 13 % la relève au contraire progressivement.

Dans l'industrie, l'aluminium séparé par électrolyse vers 950° doit être recueilli liquide au fond du bain pour éviter l'oxydation. Nos déterminations de densité ont montré que le flottage du métal était impossible quand le bain contenait de 10 à 25 % d'alumine et moins de 30 % de fluorine. C'est précisément au cœur de cette région que l'industrie travaille le plus souvent.

Dans le même ordre d'idées, signalons l'étude des conductibilités électriques des bains précédents, et la découverte d'un procédé de mesure rapide de la densité de l'aluminium, utile pour en déceler la porosité, et qui consiste dans l'observation de la température d'enfoncement dans le bromoforme.

III. — INDUSTRIE DE L'ACIDE NITRIQUE ET DU PEROXYDE D'AZOTE

En dehors des traditions d'atelier, nous manquions totalement de données numériques pendant la guerre, tant sur la fabrication de l'acide à partir du nitrate naturel que sur sa distillation et sa récupération dans les acides résiduaires de nitration. La pauvreté de notre documentation était naturellement encore plus grande pour tout ce qui concerne la fabrication du peroxyde d'azote et la préparation synthétique de l'acide. Les devoirs techniques qui nous incombaient furent le point de départ de travaux étendus qui se poursuivent encore.

Acide nitrique du nitrate

La fabrication de l'acide à partir du nitrate du Chili laisse comme résidu un « bisulfate » dont la facilité de coulée dépend du mode de travail et qui peut être considéré comme source d'acide ou de sulfate neutre.

L'étude du système ternaire eau-acide sulfurique-sulfate neutre a permis de préciser les domaines d'existence et les surfaces de solubilité de nombreux sels :

SO^4Na^2	SO^4Na^2, SO^4HNa	SO^4HNa, SO^4H^2
SO^4Na^2, 7 H^2O	SO^4HNa	SO^4HNa, SO^4Na^2, 1.5 H^2O
SO^4Na^2, 10 H^2O	SO^4HNa, H^2O	2 SO^4HNa, SO^4Na^2

Localisée au voisinage immédiat du binaire acide-sulfate, elle a précisé la constitution et les températures de coulée des « bisulfates » formés généralement par une suspension de sulfate anhydre dans le sel SO^4HNa, SO^4Na^2.

Nos graphiques ont montré de plus comment l'hydrolyse convenablement combinée avec des essorages et des évaporations pouvait conduire à tirer d'un bisulfate un acide sulfurique moyennement concentré.

Enfin, l'impossibilité classique de pousser la réaction de l'acide sulfurique sur le nitrate au delà du terme bisulfate :

$$SO^4H^2 + NO^3Na = SO^4HNa + NO^3H$$

a été contrôlée et précisée. Le terme limite est le sel intermédiaire SO^4HNa, SO^4Na^2, et encore la réaction :

$$2\ SO^4H^2 + 3\ NO^3Na = SO^4HNa,\ SO^4Ha^2 + 3\ NO^3H$$

exige-t-elle la présence d'eau destinée à hydrolyser le sel acide.

Peroxyde d'azote et acide nitrique

Dans la fabrication du peroxyde d'azote, que j'ai réalisée en traitant par le soufre les acides résiduaires de nitration, la question s'est posée de la purification du produit obtenu, et j'ai dû tout d'abord compléter ma documentation.

Les relations physicochimiques des deux liquides sont des plus intéressantes. Ils présentent à la température ordinaire une miscibilité réciproque incomplète et les deux phases en contact subsistent jusqu'à une température critique de dissolution voisine de 56° ; le liquide limite titre alors 22,5 % d'acide.

Aux basses températures, l'acide et le peroxyde forment une combinaison définie, qu'on peut noter : 2 NO^3H, N^2O^4, ou N^2O^4, N^2O^5, H^2O, et qui fond en se décomposant à 48°5. Ce corps se comporte comme un acide intermédiaire entre l'acide azoteux et l'acide azotique, puisqu'on a pu préparer son sel d'uranyle très stable : $(NO^3)^2UO^2$, N^2O^4, ou mieux : $(N^2O^5)^2$ UO^2, qui ne perd son peroxyde qu'à 165°.

La solubilité du peroxyde dans les mélanges sulfonitriques est assez grande, mais l'acide nitrique du bain ne passe pas sensiblement dans l'excès

de peroxyde et l'acide sulfurique y est pratiquement insoluble. Cette faiblesse des coefficients de partage peut être avantageusement utilisée à la purification du peroxyde, surtout à froid, parce qu'alors le liquide agité avec de l'acide sulfurique, ne retient pas 1 % d'impuretés acides.

Ajoutons d'ailleurs que la dissolution mutuelle de l'acide nitrique et du peroxyde se fait avec une contraction marquée qui passe par un maximum à chaque température quand la composition du liquide atteint la proportion N^2O^4, $2\,HO^2H$. Ainsi, la densité de l'acide nitrique, égale à 1.513 à 15°, passe à 1.630 pour 44.3 % de peroxyde, et retombe à 1.630 pour 55.73 %, au moment de la saturation.

Condensation moléculaire du peroxyde

Enfin un travail récent a été entrepris en vue de chercher si le peroxyde d'azote ne prenait pas un degré de condensation supérieur à N^2O^4.

Cette présomption, non vérifiée, était basée sur l'existence de deux combinaisons formées avec le camphre :

$5\,N^2O^4$, $4\,C^{10}H^{16}O$ fondant à -52°.
$2\,N^2O^4$, $3\,C^{10}H^{16}O$ fondant à -45° 5.

que j'avais rencontrées dans l'étude du mélange binaire.

La cryoscopie dans le bromoforme, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le bromobenzène... a montré que jusqu'à -63° le peroxyde gardait la formule N^2O^4, au moins en solution étendue.

Malgré le danger que présentait le maniement de ces mélanges binaires, véritables panclastites, j'ai pu mener jusqu'au bout leur analyse thermique ; tous présentent un point eutectique, sans combinaison définie.

IV. — MÉLANGES SULFONITRIQUES

Distillation

Les mélanges d'eau et d'acide nitrique présentent une température maxima d'ébullition à 121°9 pour 68.4 % d'acide, sous la pression atmosphérique. J'ai repris cette étude entre 40 m/m et 870 m/m de pression ; l'accroisse-

ment de pression a déplace le maximum vers les titres élevés. Passant alors aux mélanges ternaires d'acide sulfurique, d'acide nitrique et d'eau, c'est-à-dire à toute la gamme des acides sulfonitriques, j'ai démontré que le maximum du point d'ébullition disparaissait quand la proportion d'acide sulfurique atteignait 65 %.

La comparaison des isothermes de la surface d'ébullition et des lignes d'égale concentration des vapeurs émises a permis le tracé des trajectoires de distillation de ces mélanges ternaires et fourni un procédé graphique pour la surveillance des appareils industriels.

Incidemment, l'étude des tensions de vapeur de l'acide nitrique et des sulfonitriques a complété nos connaissances sur la dissociation des vapeurs nitriques.

Acide nitrique synthétique

J'ai résumé précédemment le travail entrepris sur l'oxydation catalytique de l'ammoniac. Mes recherches n'en sont pas restées là. L'étude systématique à l'usine des conditions de condensation des vapeurs nitreuses a montré le rôle prépondérant de la température dans leur transformation en acide nitrique, le rôle plus effacé d'un excès d'air sur la vitesse d'oxydation des gaz. Incidemment, j'ai trouvé que les petites quantités de nitrite d'ammonium formées subissaient une décomposition spontanée, catalysée par la présence de nitrates et plus particulièrement par le nitrate d'ammonium.

Constantes physiques

Pour compléter la documentation nécessaire à l'étude thermique des appareils de concentration et de dénitration, j'ai déterminé encore les chaleurs spécifiques, les chaleurs de mélange, les densités des mélanges sulfonitriques et la solubilité dans ces liquides des principaux composés nitrés utilisés comme explosifs. Les surfaces représentatives n'ont rien de bien particulier, sauf pour les densités un léger bombement allongé sur la droite joignant les binaires (10 % de NO^3H, 90 % de SO^4H^2) et (98 % de SO^4H^2, 2 % de H^2O), et pour les chaleurs spécifiques une inflexion marquée

sur la droite (65 % de SO^4H^2, 35 % de H^2O) et (60 % de NO^3H, 40 % de H^2O).

Attaque des métaux

Le plomb, l'acier, l'aluminium, résistent relativement bien aux acides très étendus et froids, et il y a pour chacun une concentration moyenne correspondant à l'attaque maxima.

L'étude de la corrosion par les ternaires : eau-acide, sulfurique-acide nitrique a montré que ce maximum était déplacé du côté des acides nitriques faibles pour le plomb et l'acier, du côté des acides sulfuriques moyens pour l'aluminium.

Dans le cas de l'acier et du plomb d'ailleurs la corrosion minima s'observe pour une teneur de 10 à 15 % d'eau, quelle que soit la proportion relative des deux acides ; elle est alors presque nulle pour l'acier.

Grâce à ces études, nous avons pu, pendant la guerre, régler le transport des acides nitriques dilués en wagons-citernes d'aluminium, et véhiculer en tonnes d'acier les acides forts, par leur remontage à l'aide de 20 % d'acide sulfurique concentré.

V. — INDUSTRIE DES EXPLOSIFS NITRÉS

Les phénomènes physiques qui accompagnent la nitration de la naphtaline : liquéfaction initiale, reprise en masse et granulation finale ont été élucidés par l'analyse thermique des mélanges du carbure avec ses produits de nitration ou de ces derniers entre eux.

J'ai montré en particulier l'isomorphisme des différents isomères de la dinitronaphtaline, l'isomorphisme de ceux-ci avec la mononitronaphtaline, l'isomorphisme des dinitro avec la trinito 1. 3. 6 (par opposition avec la trinitro 1.3.5). Enfin, les trinitronaphtalines, en général isodimorphes entre elles, peuvent parfois former des combinaisons moléculaires.

Ainsi, les trinitro 1. 3. 5 et 1. 3. 8 se distinguent par la possibilité de

donner les trois composés définis ; qu'on peut noter : $(1.3.5)^3$ (1.3.8), (1.3.5) $(1.3.8)^2$, et enfin (1.3.5) (1.3.8) qui, par fusion, se décompose dans le précédent.

Incidemment, j'ai été conduit à faire l'analyse complète des produits de nitration de la naphtaline. Exception faite de certaines impuretés et des matières non transformées, la dinitronaphtaline contient :

40 % environ de 1.5
60 % environ de 1.8

et la trinitronaphtaline :

54.3 à 57.6 % de 1.3.8
25.5 à 21.3 % de 1.2.5
14.76 à 10.9 % de 1.3.5
6.1 à 10.1 % de 1.4.5

Enfin la nitration des composés nitrés s'accompagne d'une oxydation profonde aboutissant à la production d'acides cétoniques, et par suite d'oximes, facilement hydrolisées avec production d'acide cyanhydrique. J'ai montré indirectement la production de ce dernier en extrayant des bains de nitration les sels ammoniacaux qui résultent de son hydrolyse.

VI. — INDUSTRIE DES CORPS GRAS

On sait les difficultés que présente l'analyse complète d'un corps gras naturel, même quand on ne veut pas faire le départ des glycérides isomériques.

J'ai cherché à simplifier le problème, dans le cas d'un mélange de dérivés d'acides volatils et des trois acides oléique, palmitique et stéarique, en combinant la détermination de l'indice d'iode avec la mesure de l'indice de réfraction.

Soit qu'on s'adresse au mélange ternaire des glycérides : trioléine, tripalmitine, tristéarine, soit qu'on étudie le mélange des acides correspondants, l'indice pour la raie **D** peut être mis très exactement sous la forme :

$$n_D^T = n_D^t - a(T-t) \text{ entre } 60^o \text{ et } 80^o.$$

Les lignes de niveau de la surface représentative, reportées sur le même diagramme ternaire que les droites horizontales du plan des indices d'iode, présentent par rapport à ces dernières l'inclinaison maximum vers 60° ; de plus, ces lignes ne se coupent alors deux à deux qu'en un seul point.

On peut donc par une mesure physique et un titrage rapide connaître les proportions des trois glycérides à acide non volatil, en opérant sur les acides séparés par saponification.

J'ai trouvé d'excellentes concordances dans l'analyse des beurres ; la proportion de stéarine y est toujours très faible, de l'ordre moyen de 4 à 6 %.

VII. — DÉRIVÉS DE L'ACÉTYLÈNE

Nous avons déjà fait allusion à nos travaux sur l'hydratation catalytique de l'acétylène, l'oxydation de l'aldéhyde résultante et le passage de l'acide acétique à l'acétone. Il restait à déterminer les propriétés thermiques de ces corps ou de leurs mélanges.

J'ai tracé dans ce but les surfaces d'ébullition des ternaires : eau-aldéhyde-acide acétique ; eau-acide acétique-acide sulfurique, puis les surfaces représentatives des densités ; un dernier travail a consisté dans la détermination des coefficients de partage de l'aldéhyde entre l'eau ou l'acide sulfurique dilué d'une part, la paraldéhyde d'autre part ; j'ai terminé par la mesure de la densité des mélanges.

Entre autres résultats, signalons que la paraldéhyde et l'eau forment deux couches en équilibre. Dans la plus riche en eau, la solubilité de la paraldéhyde va d'abord en décroissant quand la température croît ; elle reste constante entre 60° et 80°, pour augmenter au delà quand on se rapproche de la température critique de dissolution.

Enfin la formation de ces deux couches se fait avec contraction, surtout pour la phase la plus riche en eau ; aussi, bien que la paraldéhyde ait une densité de 1.00058 à 12°, elle flotte sur sa solution saturée à la même température.

Imp. Camille Robbe, O. Marquant, Successeur, Lille. — 32085